

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003221484  
PUBLICATION DATE : 05-08-03

APPLICATION DATE : 29-10-02  
APPLICATION NUMBER : 2002314421

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : NEGORO YASUNORI;

INT.CL. : C08L 39/04 C08F 26/06 C08K 5/56 C09K 11/06 H05B 33/10 H05B 33/14 H05B 33/22

TITLE : LIGHT EMITTING POLYMER COMPOSITION, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light emitting polymer composition capable of forming an organic electroluminescent element (an EL element) which has high luminous efficiency and excellent durability and of forming a functional layer of an organic material with a wet method, and to provide an organic EL element and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: The light emitting polymer composition is composed of a polymer component impregnated with a phosphorescent substance and the polymer component is composed of a hole-transporting component made from 50-99 mol% of a hole-transporting monomer and an electron-transporting component made from 50-1 mol% of an electron-transporting monomer. The polymer component either is a copolymer composed of 50-99 mol% of a structure unit stemming from a hole-transporting monomer and 50-1 mol% of a structure unit stemming from an electron-transporting monomer or is composed of a polymer derived from a hole-transporting monomer and a polymer derived from an electron-transporting monomer (wherein, the ratio of the two polymers is 50:50-99:1 in terms of a monomeric molar ratio). An organic EL element and a method of manufacture using the light emitting polymer composition are also provided.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221484

(P2003-221484A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 L 39/04		C 0 8 L 39/04	3 K 0 0 7
C 0 8 F 26/06		C 0 8 F 26/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/56		C 0 8 K 5/56	4 J 1 0 0
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	6 9 0		6 9 0
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2002-314421(P2002-314421)		
(22)出願日	平成14年10月29日(2002. 10. 29)		
(31)優先権主張番号	特願2001-344253(P2001-344253)		
(32)優先日	平成13年11月9日(2001. 11. 9)		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願2001-344254(P2001-344254)		
(32)優先日	平成13年11月9日(2001. 11. 9)		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号		
(72)発明者	榊原 満彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内		
(73)発明者	安田 博幸 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内		
(74)代理人	100078754 弁理士 大井 正彦		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 発光性重合体組成物並びに有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、優れた耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子 (有機EL素子) が得られ、しかも機能性有機材料層を湿式法により形成し得る発光性重合体組成物、これによる有機EL素子およびその製造方法の提供。

【解決手段】 発光性重合体組成物は重合体成分中に燐光発光剤が含有されてなり、重合体成分は、50～99モル%の正孔輸送性モノマーによる正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーによる電子輸送性成分とからなる。重合体成分は、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位50～99モル%と電子輸送性モノマーに由来する構造単位50～1モル%とによる共重合体、または正孔輸送性モノマーによるポリマーと電子輸送性モノマーによるポリマーとからなり、両者の割合がモノマー換算でモル比で50:50～99:1のものである。有機EL素子および製造方法では、当該発光性重合体組成物が用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体成分中に燐光発光剤が含有されており、前記重合体成分は、50～99モル%の正孔輸送性モノマーから形成される正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーから形成される電子輸送性成分とからなることを特徴とする発光性重合体組成物。

【請求項2】 重合体成分は、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位50～99モル%および電子輸送性モノマーに由来する構造単位50～1モル%からなる共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の発光性重合体組成物。

【請求項3】 重合体成分は、正孔輸送性モノマーが重合されてなる正孔輸送性ポリマーおよび電子輸送性モノマーが重合されてなる電子輸送性ポリマーからなり、当該正孔輸送性ポリマーおよび当該電子輸送性ポリマーの割合がモノマーに換算したモル比で50：50～99：1であることを特徴とする請求項1に記載の発光性重合体組成物。

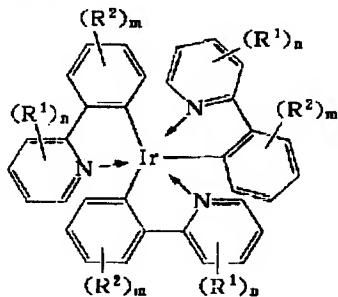
【請求項4】 正孔輸送性モノマーが第3級芳香族アミン誘導体であり、電子輸送性モノマーがオキサジアゾール誘導体であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の発光性重合体組成物。

【請求項5】 燐光発光剤が、イリジウム、白金およびオスミウムから選ばれた金属の錯体化合物であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の発光性重合体組成物。

【請求項6】 燐光発光剤が、下記一般式(1)で表されるイリジウム錯体化合物よりなることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の発光性重合体組成物。

## 【化1】

一般式(1)

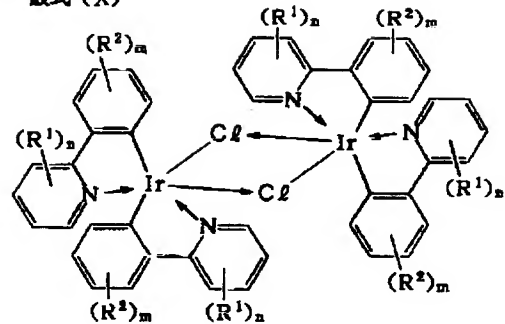


〔式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ、フッ素原子、アルキル基またはアリール基よりなる置換基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。m は0～4の整数であり、nは0～4の整数である。〕

【請求項7】 燐光発光剤が、下記一般式(X)で表される不純物化合物の含有量が1000ppm以下であることを特徴とする請求項6に記載の発光性重合体組成物。

## 【化2】

一般式(X)



〔式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ、フッ素原子、アルキル基またはアリール基よりなる置換基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。m は0～4の整数であり、nは0～4の整数である。〕

【請求項8】 50～99モル%の正孔輸送性モノマーから形成される正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーから形成される電子輸送性成分とからなる重合体成分中に、燐光発光剤が含有されてなる発光性重合体組成物により形成された、発光層または正孔輸送層としての機能を有する機能性有機材料層を具えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 50～99モル%の正孔輸送性モノマーから形成される正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーから形成される電子輸送性成分とからなる重合体成分中に、燐光発光剤が含有されてなる発光性重合体組成物の有機溶剤による溶液を基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、機能性有機材料層を形成する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス材料として好適に用いることができる発光性重合体組成物、並びに、有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子は、薄型化が可能であること、直流電圧によって駆動することが可能であること、自己発光素子であるため視野角が広くて視認性が高いこと、応答速度が速いことなどの優れた特性を有することから、次世代の表示素子として期待されており、その研究が活発に行われている。従来、有機エレクトロルミネッセンス素子としては、陽極と陰極との間に有機材料よりなる発光層が形成された単層構造のもの、陽極と発光層との間に正孔輸送層を有する構造のもの、陰極と発光層との間に電子輸送層を有するものなどの多層構造のものが知られており、これらの有機

エレクトロルミネッセンス素子は、いずれも、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、発光層において再結合することによって発光するものである。

【0003】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層や正孔輸送層などの機能性有機材料層を形成する方法としては、有機材料を真空蒸着によって形成する乾式法、並びに、有機材料が溶解されてなる溶液を塗布して乾燥することによって形成する湿式法が知られている。これらのうち、乾式法においては、工程が煩雑で大量生産に対応することが困難であり、また、面積の大きい層を形成するには限界がある。これに対し、湿式法においては、工程が比較的簡単で大量生産に対応することが可能であり、また、面積の大きい機能性有機材料層を容易に形成することができ、これらの点で、乾式法に比較して有利である。

【0004】一方、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する機能性有機材料層においては、高い耐久性を有するものであること、高い発光効率を得られるものであることが要求され、従来、種々の材料よりなるものが知られており、最近においては、燐光発光性の有機イリジウム化合物または有機オスミウム化合物を発光分子として含有する機能性有機材料層が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この機能性有機材料層は、有機イリジウム化合物または有機オスミウム化合物のみよりなるもの、或いはこれらの化合物と、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルや4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ〕ビフェニル等の正孔輸送材料とからなるものである。しかしながら、この機能性有機材料層は乾式法によって形成されるため、大量生産に対応すること、および大面積の機能性有機材料層を形成することが困難である。

【0005】また、MRS 2000 Fall Meeting (November 27 - December 1, 2000 Boston, Massachusetts, USA) においては、イリジウム化合物とポリビニルカルバゾールとオキサジアゾールとからなる発光材料が提案されている。しかしながら、この発光材料は、高い発光効率を有するものであるが、耐久性に劣るという問題がある。

【0006】

【特許文献1】国際公開第00/70655号パンフレット

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、発光効率が高く、優れた耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、しかも、機能性有機材料層を湿式法により容易に形成することができる発光性重合体組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、発光効率が高く、優れた耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法を提

供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の発光性重合体組成物は、重合体成分中に燐光発光剤が含有されてなり、前記重合体成分は、50～99モル%の正孔輸送性モノマーから形成される正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーから形成される電子輸送性成分とからなることを特徴とする。

【0009】この発光性重合体組成物においては、重合体成分は、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位50～99モル%および電子輸送性モノマーに由来する構造単位50～1モル%からなる共重合体とすることができ、または、上記の発光性重合体組成物においては、重合体成分は、正孔輸送性モノマーが重合されてなる正孔輸送性ポリマーおよび電子輸送性モノマーが重合されてなる電子輸送性ポリマーからなり、当該正孔輸送性ポリマーおよび当該電子輸送性ポリマーの割合がモノマーに換算したモル比で50:50～99:1のものとすることができる。

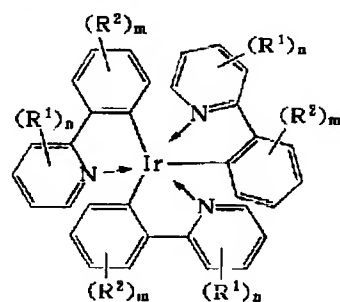
【0010】また、正孔輸送性モノマーが第3級芳香族アミン誘導体であり、電子輸送性モノマーがオキサジアゾール誘導体であることが好ましい。更に、燐光発光剤は、イリジウム、白金およびオスミウムから選ばれた金属の錯体化合物であることが好ましい。

【0011】特に、燐光発光剤は、下記一般式(1)で表されるイリジウム錯体化合物であることが好ましい。

【0012】

【化3】

一般式(1)

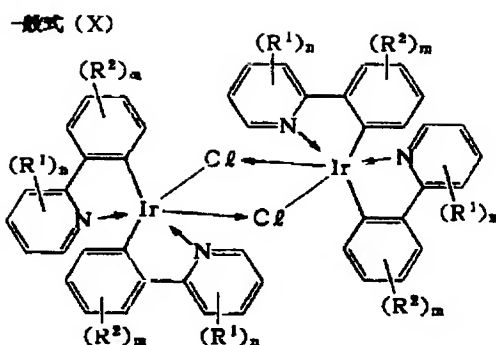


【0013】〔式中、R¹ および R² は、それぞれ、フッ素原子、アルキル基またはアリール基よりなる置換基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。mは0～4の整数であり、nは0～4の整数である。〕

そして、この燐光発光剤が、下記一般式(X)で表される不純物化合物の含有量が1000ppm以下であることが好ましい。

【0014】

【化4】



【0015】〔式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、フッ素原子、アルキル基またはアリール基よりなる置換基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。 $m$ は0～4の整数であり、 $n$ は0～4の整数である。〕

【0016】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、50～99モル%の正孔輸送性モノマーから形成される正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーから形成される電子輸送性成分とからなる重合体成分中に、燐光発光剤が含有されてなる発光性重合体組成物により形成された、発光層または正孔輸送層としての機能を有する機能性有機材料層を具えることを特徴とする。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、50～99モル%の正孔輸送性モノマーから形成される正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーから形成される電子輸送性成分とからなる重合体成分中に、燐光発光剤が含有されてなる発光性重合体組成物の有機溶剤による溶液を基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、機能性有機材料層を形成する工程を有することを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の発光性重合体組成物は、重合体よりなる(A)成分中に、燐光発光剤よりなる(B)成分を含有するものであり、(A)成分の重合体としては、50～99モル%の正孔輸送性モノマーから形成される正孔輸送性成分と、50～1モル%の電子輸送性モノマーから形成される電子輸送性成分とからなるものが用いられる。

【0018】具体的には、本発明における(A)成分の重合体は、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位からなる共重合体(A-1)、または、正孔輸送性モノマーが重合されてなる正孔輸送性ポリマーと、電子輸送性モノマーが重合されてなる電子輸送性ポリマーとが含有されてなる混合重合体(A-2)である。

【0019】本発明において、「正孔輸送性ポリマー」とは、電界を印加した時に、陽極から正孔を注入すると

共にこの正孔を輸送する機能、または、陰極から注入された電子を障壁する機能を有する重合体をいい、このような正孔輸送性ポリマーを与えるモノマーを「正孔輸送性モノマー」という。このような正孔輸送性モノマーとしては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニルなどの大きな共役系骨格に、アミノ基などの電子供与性基が結合された構造を有する重合性化合物を挙げることができ、特に、トリフェニルアミン骨格構造やカルバゾール骨格構造を有する芳香族第3級アミン化合物類が、優れた特性を有する正孔輸送性ポリマーを与える正孔輸送性モノマーである。

【0020】また、「電子輸送性ポリマー」とは、電界を印加した時に、陰極から電子を注入すると共にこの電子を輸送する機能、または、陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する重合体をいい、このような電子輸送性ポリマーを与えるモノマーを「電子輸送性モノマー」という。このような電子輸送性モノマーとしては、オキサジアゾール誘導体、パソフェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体などを挙げることができる。

【0021】〔共重合体(A-1)〕共重合体(A-1)は、正孔輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとの共重合体であり、この共重合体は、正孔輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとから得られる、ランダム共重合体、ブロック共重合体および交互共重合体のいずれであってもよい。

【0022】共重合体(A-1)を得るための正孔輸送性モノマーとしては、第三級芳香族アミン誘導体、特にカルバゾール誘導体を用いることが好ましく、その具体例としては、N-ビニルカルバゾール、3,6-ジメチル-9-ビニルカルバゾール、3,6-ジエチル-9-ビニルカルバゾール、3-メチル-9-ビニルカルバゾール、3-エチル-9-ビニルカルバゾールなどが挙げられる。これらの中では、N-ビニルカルバゾール、3,6-ジメチル-9-ビニルカルバゾールが好ましい。

【0023】共重合体(A-1)を得るための電子輸送性モノマーとしては、オキサジアゾール誘導体を用いることが好ましく、その具体例としては、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-α-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(4-ビニル-p-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(p-ビフェニル)-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール、2-(p-ビフェニル)-5-(4-プロペニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トキシフェニル-5-(4-(4-ビニルフェニル)-p-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールまたはこれらのオキサジアゾール誘導体にアクリロイル基ま

たはメタクリロイル基を置換したものなどが挙げられる。これらの中では、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(p-ビフェニル)-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(p-ビフェニル)-5-(4-プロペニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールが好ましい。

【0024】共重合体(A-1)は、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位と電子輸送性モノマーに由来する構造単位との割合がモル比で50:50~99:1とされ、好ましくは65:35~95:5とされる。正孔輸送性モノマーに由来する構造単位の割合が過小である場合には、正孔注入量が低下するため、好ましくない。一方、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位の割合が過大である場合には、正孔注入量が増大して電子との再結合におけるバランスが崩れるため、好ましくない。

【0025】共重合体(A-1)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が2,000~1,500,000、特に5,000~500,000であることが好ましい。この重量平均分子量が2,000未満である場合には、得られる発光性重合体組成物は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすい。一方、この重量平均分子量が1,500,000を超える場合には、得られる発光性重合体組成物は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。また、共重合体(A-1)に含有される未反応の正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーの合計の割合は、5質量%以下であることが好ましい。

【0026】共重合体(A-1)は、適宜の重合用溶媒中において、カチオン重合触媒、ラジカル重合触媒またはアニオン重合触媒の存在下に、正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーを共重合することによって得られる。

【0027】ここで、重合用溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ニトロベンゼン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等の高極性溶媒などを用いることができる。カチオン重合触媒としては、 $\text{HI}-\text{ZnI}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{I}_2-\text{HI}$ などを用いることができる。

【0028】ラジカル重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-1-アセトキシ-1-フェニルエタンなどを用いることができる。アニオン重合触媒としては、アルキルリチウムなどを用いることができる。重合触媒の使用割合は、正孔輸送性モノマーおよび

電子輸送性モノマーの合計1モルに対して0.0001~0.5モルである。また、反応温度は、カチオン重合触媒を用いる場合には例えば-150~50℃であり、ラジカル重合触媒を用いる場合には例えば60~200℃であり、アニオン重合触媒を用いる場合には例えば0~100℃である。

【0029】混合重合体(A-2)は、混合重合体(A-2)は、正孔輸送性モノマーが重合されてなる正孔輸送性ポリマーと電子輸送性モノマーが重合されてなる電子輸送性ポリマーとの混合体である。ここで、正孔輸送性ポリマーを得るための正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性ポリマーを得るための電子輸送性モノマーの具体例としては、前述した共重合体(A-1)を得るための正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーの具体例と同様のものを挙げることができる。

【0030】混合重合体(A-2)を構成する正孔輸送性ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が5,000~1,000,000、特に10,000~1,000,000であることが好ましい。この重量平均分子量が5,000未満である場合には、得られる発光性重合体組成物は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすい。一方、この重量平均分子量が1,000,000を超える場合には、得られる発光性重合体組成物は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0031】電子輸送性ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~1,000,000であることが好ましい。この重量平均分子量が1,000未満の場合には、得られる重合体は、耐熱性、安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすく、一方、この重量平均分子量が1,000,000を超える場合には、得られる発光性重合体組成物は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0032】混合重合体(A-2)における正孔輸送性ポリマーと電子輸送性ポリマーとの割合は、モノマー換算でモル比が50:50~99:1とされ、好ましくは70:30~99:1とされる。正孔輸送性ポリマーの割合が過小である場合には、正孔注入量が低下するため、好ましくない。一方、正孔輸送性ポリマーの割合が過大である場合には、正孔注入量が増大して電子との再結合におけるバランスが崩れるため、好ましくない。

【0033】正孔輸送性ポリマーおよび電子輸送性ポリマーは、適宜の重合用溶媒中において、カチオン重合法、ラジカル重合法またはアニオン重合法によって製造

することができる。

【0034】カチオン重合法によってポリマーを製造する場合において、重合用溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。カチオン重合触媒としては、 $\text{HI}-\text{ZnI}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{I}_2-\text{HI}$ などの触媒を用いることができ、その他には、メタルハライド・エーテル錯体などのルイス酸と塩基とを組合わせてなる触媒を用いることもできる。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、最初に重合されるN-ビニルカルバゾール1モルに対して0.01~0.00001モルである。また、反応温度は、例えば-150~50℃である。

【0035】ラジカル重合法によってポリマーを製造する場合において、重合用溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒などを用いることができる。

【0036】ラジカル重合触媒としては、過酸化物と、4-メチルスルホニルオキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシド、2, 2', 5, 5'-テトラメチルピロリジンオキシド、4-オキソ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシドなどのN-オキシラジカルとの組合せよりなる系、スルフィド系の触媒を用いることができる。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.5モルである。また、反応温度は、例えば60~200℃である。

【0037】アニオン重合法によってポリマーを製造する場合において、重合用溶媒としては、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物などを用いることができる。アニオン重合触媒としては、ナフタレンカリウム、ブチルリチウム等のアルカリ金属化合物、バリウムとアルミニウムとのアト型錯体などのアルカリ土類金属化合物を用いることができる。これらの中では、ブチルリチウム、ナフタレンリチウムが好ましい。このようなアニオン重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.1モルである。また、反応温度は、例えば0~100℃である。

【0038】〔(B)成分〕上記の重合体よりなる(A)成分中に含有される(B)成分は、燐光発光剤よりなる成分である。この燐光発光剤としては、イリジウム、白金およびオスミウムから選ばれた金属の錯体化合物を用いることが好ましく、特に、イリジウム金属の錯

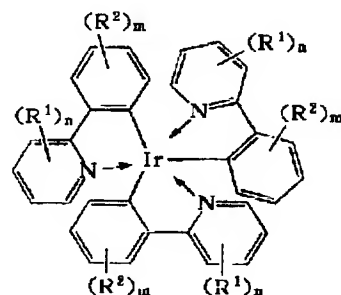
体化合物が好ましい。

【0039】本発明において、イリジウム錯体化合物としては、イリジウムと、フェニルピリジン、フェニルピリミジン、ビピリジル、1-フェニルピラゾール、2-フェニルキノリン、2-フェニルベンゾチアゾール、2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 4-ジフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、5-フェニル-2-(4-ピリジル)-1, 3-オキサジアゾール、2-(2-ピリジル-チオフェン)-2-フェニル-4H-3, 1-ベンズオキサジン-4またはこれらの誘導体などの窒素原子含有芳香族化合物との錯体化合物を用いることができる。このようなイリジウム錯体化合物の具体例としては、下記一般式(1)~下記一般式(3)で表される化合物および下記式(a)~式(j)で表される化合物を挙げることができる。

【0040】

【化5】

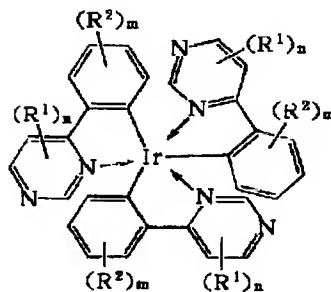
一般式(1)



【0041】

【化6】

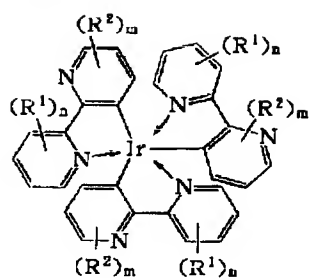
一般式(2)



【0042】

【化7】

一般式(3)



基またはアリール基よりなる置換基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。mは0～4の整数であり、nは0～4の整数である。]

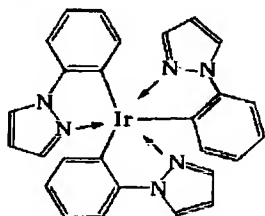
以上において、置換基R<sup>1</sup> またはR<sup>2</sup> に係るアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを挙げることができる。アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0043】〔上記一般式(1)～一般式(3)において、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は、それぞれフッ素原子、アルキル

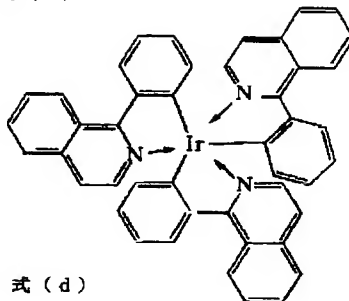
【0044】

【化8】

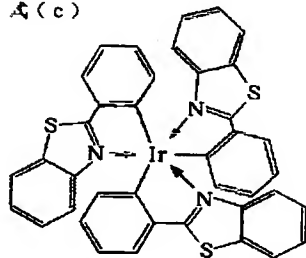
式(a)



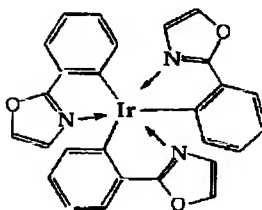
式(b)



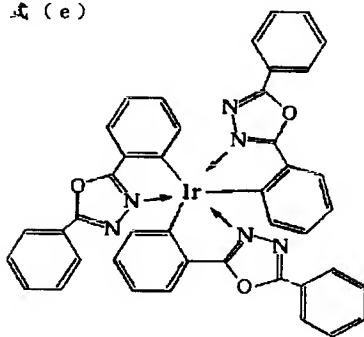
式(c)



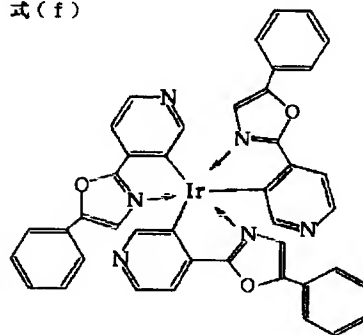
式(d)



式(e)



式(f)

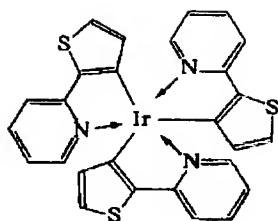


【0045】

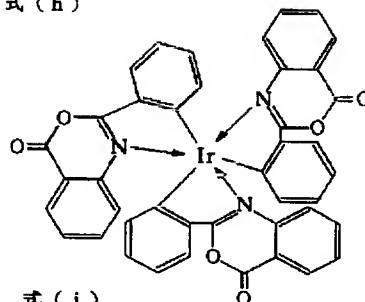
【化9】



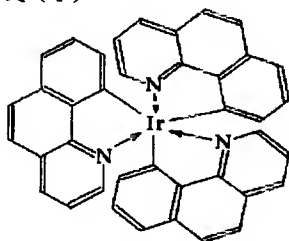
式 (g)



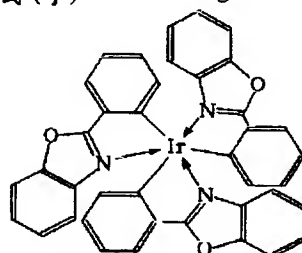
式 (h)



式 (i)



式 (j)

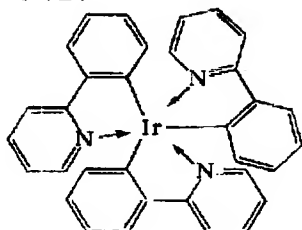


【0046】以上のうち、特に一般式(1)で表されるイリジウム錯体化合物(以下、「特定のイリジウム錯体化合物」という。)を用いることが好ましい。また、上記一般式(1)で表される特定のイリジウム錯体の好ましい具体例としては、下記式(k)で表される化合物[トリス(2-2-フェニルピリジル)イリジウム]、下記式(1)で表される化合物および下記式(m)で表される化合物を挙げることができる。

【0047】

【化10】

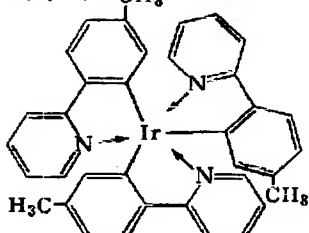
式 (k)



【0048】

【化11】

式 (1)



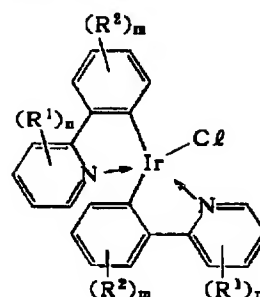
【0049】この特定のイリジウム錯体化合物は、通常、下記一般式(A)で表される化合物と、下記一般式(B)で表される化合物とを極性溶媒の存在下に反応させることにより合成されるが、その場合に生ずる下記一般式(X)で表される特定の不純物化合物の含有量が1

000ppm以下であることが重要である。

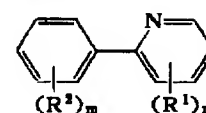
【0050】

【化12】

一般式 (A)



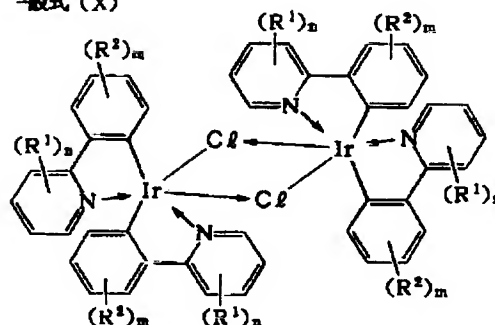
一般式 (B)



【0051】

【化13】

一般式 (X)



【0052】[一般式(A)、一般式(B)および一般式(X)において、R1 およびR2 は一般式(1)と同じである。]

上記の特定の不純物化合物の含有量が1000ppmである特定のイリジウム錯体化合物は、上記の合成反応による反応生成物を精製することにより、得ることができ

る。

【0053】特定のイリジウム錯体化合物において、上記の特定の不純物化合物の含有量が1000ppmを超える場合には、当該特定のイリジウム錯体化合物の有する発光性能が阻害されるため、発光輝度および発光効率が共に高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることが困難となる。

【0054】特定のイリジウム錯体化合物を合成するための、上記一般式(A)で表される化合物と、上記一般式(B)で表される化合物との反応は、極性溶媒の存在下で行われる。ここで、当該極性溶媒としては、グリセリン、エチレングリコール誘導体およびプロピレングリコール誘導体の中から適宜の沸点を有するものを選択して用いることができ、エチレングリコール誘導体の具体例としては、エチレングリコールモノメトキシエーテル、エチレングリコールモノエトキシエーテル、エチレングリコールモノブトキシエーテルなどを挙げることができる。また、この反応においては、反応温度は通常150〜300℃とされ、反応時間は通常1〜24時間とされる。

【0055】上記の反応による生成物には、通常、一般式(1)で表される化合物のダイマーすなわち上記一般式(X)で表される特定の不純物化合物が、例えば1000〜100000ppm程度の割合で含まれているため、この反応生成物を精製することにより、特定の不純物化合物の含有量を1000ppm以下とすることができる。ここで、精製の方法としては、特に限定されるものではないが、例えば溶媒抽出法、カラムクロマトグラフ法、再結晶化法、またはこれらを組み合わせた方法などを利用することができる。

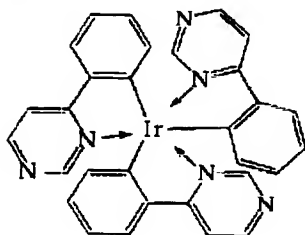
【0056】このようにして得られる特定のイリジウム錯体化合物よりなる燐光発光剤によれば、特定の不純物化合物の含有量が極めて少ないため、特定のイリジウム錯体化合物の有する発光性能が十分に発揮され、従って、発光輝度および発光効率が共に高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0057】また、上記一般式(2)で表される特定のイリジウム錯体の好ましい具体例としては、下記式(n)で表される化合物を挙げることができる。

【0058】

【化14】

式(n)



【0059】燐光発光剤として用いられる白金錯体化合物

物としては、ポルフィリンの白金錯体、フタロシアニンの白金錯体など、具体的にはオクタエチルポルフィリン白金錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-白金錯体などを挙げることができる。また、オスミウム錯体化合物としては、燐光発光剤として一般に使用される種々のものを用いることができる。

【0060】燐光発光剤の使用割合は、重合体成分100質量部に対して0.1〜30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5〜10質量部である。この割合が0.1質量部未満である場合には、十分な発光を得ることが困難となることがある。一方、この割合が30質量部を超える場合には、燐光発光剤の割合が過剰であるために、発光の明るさが却って減少する濃度消光の現象が生じることがあるため、好ましくない。

【0061】本発明の発光性重合体組成物においては、通常、上記の重合体成分および燐光発光剤が適宜の有機溶剤に溶解されることによって組成物溶液として調製され、この組成物溶液を、機能性有機材料層を形成すべき基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、重合体成分よりなる媒体中に燐光発光剤が含有されてなる、有機エレクトロルミネッセンス素子における機能性有機材料層を形成することができる。このようにして得られる機能性有機材料層は、発光層として適用されてもよく、正孔輸送層として適用されてもよい。

【0062】以上において、組成物溶液を調製するための有機溶剤としては、用いられる重合体成分および燐光発光剤を溶解し得るものであれば特に限定されず、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が70〜200℃程度の有機溶剤を用いることが好ましい。

【0063】有機溶剤の使用割合は、重合体成分および燐光発光剤の種類によって異なるが、通常、組成物溶液中の重合体成分および燐光発光剤の合計の濃度が0.1〜10質量%となる割合である。また、組成物溶液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。形成される機能性有機材料層の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、10〜1000nm、好ましくは30〜200nmの範囲で選択される。

【0064】このような発光性重合体組成物によれば、

発光効率が高く、優れた耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、しかも、機能性有機材料層を湿式法により容易に形成することができる。

#### 【0065】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0066】(1) 重合体の合成：

〈合成例1 (共重合体)〉1000mLの二口丸底フラスコ内に、窒素ガス雰囲気下に、N-ビニルカルバゾール0.95モル、2-ピフェニル-5 (p-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (以下、「V-PBD」と略記する。) 0.05モルおよびアゾビスイソブチロニトリル0.02モルを加え、さらに質量でモノマーの3倍となる量のジメチルホルムアミドを加え、その後、70℃、12時間の条件でモノマーのラジカル重合を行った。次いで、得られた反応溶液を大量のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。更に、再沈精製を繰り返すことにより、反応生成物中に含有される未反応のモノマーの割合を1質量%以下とした。得られた共重合体を分析したところ、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位94.8モル%と、V-PBDに由来する構造単位5.2モル%とからなる共重合体であることが確認され、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法による重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算で48000であった。以下、この共重合体を「ポリマー(1)」とする。

【0067】〈合成例2 (共重合体)〉合成例1において、N-ビニルカルバゾールの使用量を0.8モル、V-PBDの使用量を0.2モルに変更したこと以外は合成例1と同様にしてラジカル重合を行い、反応生成物に対して再沈精製を行った。得られた共重合体を分析したところ、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位79.5モル%と、V-PBDに由来する構造単位20.5モル%とからなる共重合体であることが確認され、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法による重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算で39000であった。以下、この共重合体を「ポリマー(2)」とする。

【0068】〈合成例3 (共重合体)〉合成例1において、N-ビニルカルバゾールの使用量を0.5モル、V-PBDの使用量を0.5モルに変更したこと以外は合成例1と同様にしてラジカル重合を行い、反応生成物に対して再沈精製を行った。得られた共重合体を分析したところ、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位50モル%と、V-PBDに由来する構造単位50モル%とからなる共重合体であることが確認され、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法による重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算で28000であった。以下、この共重合体を「ポリマー(3)」とする。

【0069】〈合成例4 (正孔輸送性ポリマー)〉合成例1において、N-ビニルカルバゾールの使用量を1.0モルに変更し、V-PBDを用いなかったこと以外は合成例1と同様にして同様にラジカル重合を行い、反応生成物に対して再沈精製を行った。得られた重合体の分子量は18000であった。以下、この重合体を「ポリマー(4)」とする。

【0070】〈合成例5 (電子輸送性ポリマー)〉合成例1において、V-PBDの使用量を1.0モルに変更し、N-ビニルカルバゾールを用いなかったこと以外は合成例1と同様にしてラジカル重合を行い、反応生成物に対して再沈精製を行った。得られた重合体の分子量は35000であった。以下、この共重合体を「ポリマー(5)」とする。

【0071】〈合成例6 (比較用共重合体)〉合成例1において、N-ビニルカルバゾールの使用量を0.4モル、V-PBDの使用量を0.6モルに変更したこと以外は合成例1と同様にしてラジカル重合を行い、反応生成物に対して再沈精製を行った。得られた共重合体を分析したところ、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位39モル%と、V-PBDに由来する構造単位61モル%とからなる共重合体であることが確認され、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法による重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算で40000であった。以下、この共重合体を「ポリマー(6)」とする。

#### 【0072】(2) 燐光発光剤の調製：

##### 調製例(1)

冷却器および温度計を取り付けた200mLの三口フラスコ内に、窒素雰囲気下に、 $\mu$ -クロロビス(2-フェニルピリジル)イリジウム2g、2-フェニルピリジン3mLおよびグリセリン160mLを仕込み、260℃以上に加熱して10時間還流した。次いで、系を35℃に冷却し、その後、反応溶液を1Lの水に投入し、得られた溶液をろ過した後、メチレンクロライドを用いて抽出処理し、更にカラムクロマトグラフィーにより分離した。次いで、分離した溶液をメチレンクロライドを用いて抽出し、メタノール100mLを添加した後、エバポレーターにより溶液を濃縮し、この濃縮液を5℃に冷却して再結晶したところ、黄色の繊維状結晶を得た。収率は70%であった。得られた繊維状結晶について、核磁気共鳴スペクトル分析、赤外分光スペクトル分析、マススペクトル分析および元素分析を行ったところ、上記式(k)で表されるトリス(2-2-フェニルピリジル)イリジウムを99.9質量%の割合で含有し、不純物化合物である $\mu$ -クロロビス(2-フェニルピリジル)イリジウムのダイマーの含有量が0.01%(100ppm)以下のイリジウム錯体化合物であることが確認された。以下、これを「燐光発光剤(1)」とする。

【0073】〈実施例1〉合成例1で得られたポリマー

(1) 10gおよび調製例(1)で得られた燐光発光剤(1) 0.5gに、シクロヘキサンを固形分濃度が5質量%となるよう添加して混合し、これをポアサイズが2.52 $\mu$ mのフィルターで濾過することにより、発光性重合体組成物が有機溶剤中に溶解されてなる組成物溶液を調製した。この組成物溶液を発光層形成用塗布液(1)とする。

【0074】〈実施例2〉合成例1で得られたポリマー(1) 10gの代わりに、合成例2で得られたポリマー(2) 10gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物溶液を調製した。この組成物溶液を発光層形成用塗布液(2)とする。

【0075】〈実施例3〉合成例1で得られたポリマー(1) 10gの代わりに、合成例3で得られたポリマー(3) 10gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物溶液を調製した。この組成物溶液を発光層形成用塗布液(3)とする。

【0076】〈実施例4〉合成例1で得られたポリマー(1) 10gの代わりに、合成例4で得られたポリマー(4)と合成例5で得られたポリマー(5)とを、各ポリマーに係るモノマーのモル比が9:1となる割合で混合されてなる重合体混合物10gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物溶液を調製した。この組成物溶液を発光層形成用塗布液(4)とする。

【0077】〈比較例1〉合成例1で得られたポリマー(1) 10gの代わりに、合成例4で得られたポリマー(4) 10gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物溶液を調製した。この組成物溶液を発光層形成用塗布液(5)とする。

【0078】〈比較例2〉合成例1で得られたポリマー(1) 10gの代わりに、合成例6で得られたポリマー(6) 10gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物溶液を調製した。この組成物溶液を発光層形成用塗布液(6)とする。

【0079】〈試験例〉

(a) 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製：表面にITO膜が形成された5cm角のガラス基板上に、芳香族系ポリマー(バイエル社製、商品名：PEDOT P8000)が5質量%となる割合で溶解されてなる溶液を塗布し、250℃で30分間加熱処理することによ

り、芳香族系ポリマー層を形成した。次いで、この芳香族系ポリマー層の表面に、発光層形成用塗布液(1)をスピンコーターにより塗布して厚みが70nmの塗布層を形成し、これを200℃で30分間加熱処理することにより、発光性重合体組成物よりなる発光層を形成した。

【0080】そして、得られた発光層の表面に、バソフェナントロリンおよびCsをモル比で3:1の割合となるよう蒸着し、その後、得られた蒸着膜の表面に厚みが1500Åのアルミニウム膜を形成することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。これを有機EL素子(1)とする。また、発光層形成用塗布液(1)の代わりに、発光層形成用塗布液(2)～発光層形成用塗布液(6)を用いたこと以外は上記と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。発光層形成用塗布液(2)によるものを有機EL素子(2)、発光層形成用塗布液(3)によるものを有機EL素子(3)、発光層形成用塗布液(4)によるものを有機EL素子(4)、発光層形成用塗布液(5)によるものを有機EL素子(5)、発光層形成用塗布液(6)によるものを有機EL素子(6)とする。

【0081】(b) 発光特性：上記(a)で作製した有機EL素子(1)～有機EL素子(6)の各々に対し、ITO膜をアノードとし、アルミニウム膜をカソードとして25Vの直流電圧を印加することにより、発光層を発光させ、その発光開始電圧、最高発光輝度、エネルギー効率および発光効率を測定した。

(c) 耐久性：上記(a)で作製した有機EL素子(1)～有機EL素子(6)の各々に対し、印加電圧が20Vで一定となる条件で発光層を発光させ、発光開始からその発光輝度が初期の発光輝度の2分の1となるまでの時間(半減期)を測定し、有機EL素子(6)の半減期の値を100としたときの指数(以下、「半減期指数」という。)を求めた。以上の結果を表1に示す。表1において、「ポリマー成分の比率 H/E」は重合体成分における正孔輸送性成分と電子輸送性成分とのモノマー換算によるモル比を表す。

【0082】

【表1】

		発光層 形成用 塗布液	ポリマーの 成分比率 H/E	発光開 始電圧 (V)	最高発 光輝度 (cd)	エネルギー 効率 (lm/W)	発光効率 (cd/A)	半減期 指数
実 施 例	1	(1)	94.8/5.2	8	15000	2	12	800
	2	(2)	78.5/20.5	5	50000	5	20	2000
	3	(3)	50/50	4	15000	3	13	8000
	4	(4)	90/10	4.5	40000	4	17	2000
比 較 例	1	(5)	100/0	10	3500	0.8	4	110
	2	(6)	40/60	4	8000	1.5	0.8	100

## 【0083】

【発明の効果】本発明によれば、発光効率が高く、優れた耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を

得ることができ、しかも、機能性有機材料層を湿式法により容易に形成することができる発光性重合体組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

33/14

33/14

B

33/22

33/22

D

(72) 発明者 根来 靖典

山梨県甲府市大里町1051

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB18 DB03

FA01

4J002 BJ001 EZ006 FD206 GP00

GQ00 GS00

4J100 AQ19P AQ19Q AQ26P BC44Q

BC49Q CA04 DA01 JA32

JA43